Über die Umsetzung des Cinnamylchlorids mit Acetaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen
vorgelegt

von

Georg Beutter

aus Reutlingen

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel, Tübingen
1931

Von der Fakultät angenommen 23. Juli 1931.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer

für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548004_0115

Im Tübinger Chemischen Institut sind seit einer Reihe von Jahren Arbeiten über die Substitution bei Allylverbindungen im Gange, mit dem Ziel zwischen diesem Vorgang und der Walden'schen Umkehrung Parallelen aufzufinden. Dabei hat sich in der Arbeit von J. Meisenheimer und J. Link „Über die Verschiebung in der Allylgruppe“ [1]) ergeben, daß die Umsetzung von Cinnamylchlorid mit Kaliumacetat bzw. Silberacetat in Eisessiglösung in verschiedener Richtung verläuft:

1. als „normale“ Substitution

$$C_6H_5CH = CHCH_2Cl + KOCOCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH = CHCH_2OCOCH_3 + KCl$$

2. als „anormale“ Substitution

$$C_6H_5CH = CHCH_2Cl + KOCOCH_3 \longrightarrow C_6H_5\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{C}}HCH = CH_2 + KCl$$

Diese beiden Vorgänge werden von einem dritten begleitet, einer Umlagerung:

3. Umlagerung

$$C_6H_5\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{C}}H{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2OCOCH_3$$

Festzustellen, in welchem Maße diese drei Reaktionen von verschiedenen Umständen, vom Kation, vom Lösungsmittel, von der Konzentration usw. beeinflußt werden, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Versuche in Eisessiglösung.

Bei der ganzen Untersuchung erwies sich die Beschaffenheit des als Lösungsmittel verwendeten Eisessigs als von großer Bedeutung. Für die ersten Versuchsreihen ist stets gewöhnlicher Eisessig mit etwa 3,5 % Wassergehalt benützt worden. Die übliche Versuchsanordnung war die folgende:

[1]) A. **479**, 211 [1930].

Bei den Substitutionsversuchen wurden gewöhnlich 12,5 g Cinnamylchlorid je Versuch verwendet. Die Menge war so berechnet, daß sich nach der Umsetzung immer mindestens 10 g Estergemisch, ausschließlich der Polymerisationsprodukte, ergaben. Es wurden normale Lösungen von Cinnamylchlorid in Eisessig bei Wasserbadtemperatur mit 1,5 Äquivalenten des betreffenden Acetates zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung war nach einer Stunde praktisch beendet. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch fraktionierte Destillation und zwar wurde, um möglichst vergleichbare Werte zu bekommen, immer die gleiche Menge Acetatgemisch (10 g) aus demselben Kolben unter gleichen Bedingungen destilliert. Die so ermittelte Menge Vinylphenylcarbinolacetat, die den Umfang der anormalen Substitution angibt, ist in den folgenden Tabellen eingetragen.

Die Werte sind aber durchweg zu niedrig, weil der entstandene Vinylester während der Reaktion teilweise durch Umlagerung in den Ester des Zimtalkohols übergeht. Um eine Vorstellung von der wirklichen Größe der anormalen Substitution zu erhalten, war es notwendig, die Umlagerung für sich zu untersuchen. Allerdings sind die Bedingungen, unter denen die Umlagerung im eigentlichen Versuch stattfindet, im Kontrollversuch nicht genau einzuhalten, da sich mit dem Fortschreiten der Umsetzung die Konzentrationen des Vinylphenylcarbinolacetates und der Metallacetate ändern, doch wurde so gut als möglich unter analogen Bedingungen gearbeitet, d. h. es wurde das Vinylacetat in 1-normaler Eisessiglösung bei der Temperatur des siedenden Wasserbades eine Stunde lang erhitzt. Auf ein Äquivalent Ester wurde nur ein Äquivalent Metallacetat genommen, weil die Durchschnittskonzentration des letzteren bei den Substitutionsversuchen in dieser Größenordnung liegt. Die Aufarbeitung war die gleiche wie oben. Die sich ergebende Menge Cinnamylacetat ist in den Tabellen unter der Rubrik „Umlagerung" vermerkt.

Die erste Untersuchungsreihe hatte den Einfluß von Kationen auf den Reaktionsverlauf zum Gegenstand.

Die essigsauren Salze der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium lassen sich ohne Zersetzung durch Schmelzen entwässern und sind löslich in Eisessig. Die sich bildenden Chloride des Natriums und Kaliums fallen aus; Lithiumchlorid bleibt in Lösung. Es ergaben sich folgende Werte für den Substitutionsverlauf und für die Umlagerung:

	Anormale Substitution (% Vinylacetat)	Umlagerung (% Cinnamylacetat)
$LiOCOCH_3$	etwa 9	55
$NaOCOCH_3$	20	35
$KOCOCH_3$	22	38

Bei der entsprechenden Umsetzung mit Magnesium- und Calciumacetat bleiben die Chloride wie bei Lithiumacetat gelöst; es entstehen aber etwa 25% Polymerisationsprodukte. Magnesiumacetat läßt sich nicht vollständig ohne Zersetzung entwässern; Calciumacetat wird durch längeres Erhitzen auf 150° wasserfrei, löst sich jedoch bei Wasserbadtemperatur in der in Betracht kommenden Menge Eisessig nicht ganz (etwa 20% bleiben ungelöst). Bariumacetat verhält sich wieder wie die Salze des Natriums und Kaliums, es ist ohne Zersetzung schmelzbar und das Bariumchlorid fällt als voluminöser Niederschlag aus.

	Anormale Substitution (% Vinylacetat)	Umlagerung (% Cinnamylacetat)
$Mg(OCOCH_3)_2$	fast 0	44
$Ca(OCOCH_3)_2$	etwa 6	nicht geprüft
$Ba(OCOCH_3)_2$	21	36

Versuche mit den Acetaten von Schwermetallen führten nur bei essigsaurem Blei zu einem Erfolg; letzteres läßt sich durch Schmelzen gut entwässern und ist in Eisessig löslich. Die Reaktion war nach 40 Minuten unter starker Abscheidung von Bleichlorid beendet.

	Anormale Substitution (% Vinylacetat)	Umlagerung (% Cinnamylacetat)
$Pb(OCOCH_3)_2$ (40 Minuten)	30	46

Zinkacetat und Silberacetat sind so gut wie unlöslich in Eisessig. Ein trotzdem mit letzterem gemachter Versuch ließ etwa 70% Polymerisationsprodukte entstehen, in Übereinstimmung mit den Angaben von J. Meisenheimer und J. Link[2]).

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° von Wasser befreites Cupriacetat löste sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen zu etwa 70%. Bei der Destillation der Estergemische ging, von einer noch nicht umgesetzten, geringen Menge Cinnamylchlorid abgesehen, die Hälfte als reines Cinnamylacetat über; das übrige blieb als zäher, gelber Rückstand im Destilliergefäß.

Mit Merkuriacetat entstand als Reaktionsprodukt ein dickes, rotbraunes, undestilliertes Öl, in welchem Quecksilber nachgewiesen werden konnte.

Da im siedenden Wasserbad bei einer Reihe von Acetaten die Bildung von Polymerisationsprodukten zu sehr in den Vordergrund tritt, wurden auch Versuche bei niedrigerer Temperatur im

[2]) A. **479**, 218 [1930].

Thermostaten ausgeführt; natürlich mußte die Reaktionsdauer erheblich verlängert werden.

Substitutionsversuche mit Kalium- und Silberacetat gaben bei 45° in 48 Stunden je 36% Vinylphenylester. Bei Zugabe des Cinnamylchlorids zu der Aufschlemmung des Silberacetates in Eisessig tritt unter rascher Chlorsilberbildung schwache Erwärmung ein. Die Reaktion geht bei dieser Temperatur außerordentlich viel glatter als bei 100°. Die Bildung von Polymerisationsprodukten unterbleibt fast vollständig; der Destillationsrückstand betrug nicht mehr als 1 g.

Auch bei der Gegenwart der essigsauren Salze des Magnesiums und des Calciums stellt sich bei 50° keine nennenswerte Polymerisation der bei der Umsetzung entstehenden Stoffe ein. Die Werte der anormalen Substitution sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich, in welcher zum Vergleich noch die Ergebnisse von Untersuchungen, die mit den Acetaten des Lithiums, Kaliums und Bariums bei 50° gemacht wurden, angeführt sind. Die Erhitzungsdauer war bei den einzelnen Salzen verschieden und so bemessen, daß der Umsatz mindestens 95% betrug. Die Zeiten sind durch Vorversuche ermittelt worden.

	Zeit in Stunden	Anormale Substitution (% Vinylacetat)
$LiOCOCH_3$	64	12
$KOCOCH_3$	24	35
$Mg(OCOCH_3)_2$	120	fast 0
$Ca(OCOCH_3)_2$	72	etwa 5
$Ba(OCOCH_3)_2$	63	24

Der Vinylphenylcarbinolester wird unter diesen milden Bedingungen nicht so weitgehend umgelagert wie im siedenden Wasserbad in einer Stunde. Mit Kaliumacetat bildeten sich in 24 Stunden etwa 10% Cinnamylester und mit Lithiumacetat ergab sich in 24 Stunden eine Umlagerung von 35%. Auf Grund dieser Tatsachen werden die Werte der anormalen Substitution teilweise höher gefunden als bei den früheren Versuchen.

Mit Cupriacetat konnte selbst bei 50° kein befriedigendes Resultat erzielt werden. Das 1 Mol Kristallwasser enthaltende Salz lieferte mit Cinnamylchlorid in Eisessiglösung in 72 Stunden, außer unverändertem Cinnamylchlorid, nur gelbes Harz.

Merkuriacetat löst sich in kaltem Eisessig leicht auf. Mischt man die kalte Lösung mit Cinnamylchlorid, so erwärmt sie sich auf etwa 50° und nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist der Umsatz beendet. Als Reaktionsprodukt wurde eine Verbindung des Quecksilbers mit dem Cinnamyl- bzw. Vinylphenylrest erhalten, deren Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. (Näheres siehe Versuchsteil.).

Kinetische Untersuchungen, über die unten berichtet wird, führten zu dem Schluß, daß auch schon Eisessig allein mit Cinnamylchlorid reagiert. Eine Reihe von Versuchen, bei denen 0,2-normale Lösungen von Cinnamylchlorid in wasserfreiem Eisessig längere Zeit erhitzt wurden, ergaben dann auch tatsächlich, daß dabei eine Chlorwasserstoffabspaltung erfolgt und zwar führt die Umsetzung zu einem Gleichgewicht, das bei etwa 16% der theoretisch möglichen Menge Chlorwasserstoff liegt. Um festzustellen, ob auch bei dieser Reaktion beide Essigsäureester gebildet werden, wurde der entstandene Chlorwasserstoff mit Kaliumacetat in Eisessiglösung abgestumpft und dies innerhalb einer Stunde so oft wiederholt, bis alles angewandte Cinnamylchlorid in die Essigester umgesetzt war. Es zeigte sich, daß 18% der Acetate aus dem Vinylphenylcarbinolacetat bestanden. Nun ist es natürlich möglich, daß manchmal geringe Mengen Kaliumacetat zu viel zugegeben wurden, und daß der Vinylphenylcarbinolester teilweise auf die Gegenwart des Kaliumacetates zurückzuführen ist. Doch einige Prozente des Vinylesters sind auch zu Cinnamylacetat umgelagert worden; die Fehler dürften sich also ungefähr aufheben. Der Versuch beweist, daß die Acetatbildung bei der Wechselwirkung zwischen Cinnamylchlorid und Eisessig allein ebenfalls zum Teil „anormal" verläuft.

Der Einfluß des Wassers auf den Reaktionsverlauf wurde in 1-normaler Eisessiglösung von Cinnamylchlorid bzw. Vinylphenylcarbinolacetat in Gegenwart von essigsaurem Kalium (in üblicher Konzentration, d. h. 1,5 bzw. 1,0 molar) untersucht.

Lösungsmittel	Anormale Substitution (% Vinylacetat)	Umlagerung (% Cinnamylacetat)
Reiner Eisessig	27	32
Gewöhnlicher Eisessig (etwa 2 Mole = 3,6% Wasser je Liter enthaltend)	22	38
Essigsäure mit 4 Molen = 7,2% Wasser	19	43
Essigsäure mit 7 Molen = 12,6% Wasser	14	50

Die Lösungen mit 7 Molen Wasser waren erst bei der Temperatur des siedenden Wasserbades homogen.

Wie man aus der Tabelle ersieht, wird der Umfang der anormalen Substitution durch steigenden Wasserzusatz verringert und gleichzeitig die Umlagerungsgeschwindigkeit erhöht. Aber die Vergrößerung der Umlagerungsgeschwindigkeit ist doch nicht so groß, daß der gesamte Betrag, um den die gefundene Menge Vinylphenylcarbi-

nolacetat durch den Wasserzusatz zurückgeht, damit erklärt werden könnte. Vielmehr muß es nach obigen Resultaten als sicher betrachtet werden, daß in dem wasserhaltigen Eisessig von vornherein die anormale Substitution in geringerem Maße erfolgt.

Die umgekehrte Wirkung wie Wasserzusatz hat die Erhöhung der Konzentration der essigsauren Salze. Für die anormale Substitution ergeben sich mit zunehmendem Acetatgehalt wachsende Beträge an Vinylphenylcarbinolacetat:

a) Kaliumacetat			
Cinnamylchlorid	1-normal	1-n	2-n
Kaliumacetat	1,5-normal	2,5-n	3-n
% Vinylacetat	22 [3])	28	34
b) Lithiumacetat			
Cinnamylchlorid	1-n	1-n	
Lithiumacetat	1,5-n	2,5-n	
% Vinylacetat	etwa 9 [3])	13	

Die Umlagerung tritt unter analogen Bedingungen immer mehr zurück:

a) Kaliumacetat			
Vinylacetat	1-n	1-n	2-n
Kaliumacetat	1-n	2-n	2-n
% Cinnamylacetat	38 [3])	17	höchstens 5
b) Lithiumacetat			
Vinylacetat	1-n	1-n	
Lithiumacetat	1-n	2-n	
% Cinnamylacetat	55 [3])	45	

Die beiden letzten Versuchsreihen ergeben klar und deutlich, daß bei der Umlagerung das Lösungsmittel der wirksame Faktor ist. Tatsächlich gibt Eisessig auch beim Erhitzen mit Vinylphenylcarbinolacetat allein ohne Zusatz von Metallacetaten Cinnamylester und zwar verläuft die Umlagerung, wie nach obigem zu erwarten ist, rascher. Die Resultate der nachstehenden Tabelle wurden nach einstündigem Erhitzen 1-normaler Lösungen von Vinylphenylcarbinolacetat gefunden.

	Umlagerung (% Cinnamylacetat)
Reiner Eisessig. Gehalt an Wasser etwa 0,1% (Schmelzpunkt 16,39°)	46
Gewöhnlicher Eisessig mit etwa 3,6% Wasser	49—53
Essigsäure mit 12,6% Wasser	79 [4]);

[3]) Diese Werte sind der ersten Tabelle entnommen und nur zum Vergleich noch einmal angeführt.

[4]) 25 % des verwendeten Esters blieben bei der Destillation als Harz im Kolben zurück. Der destillierbare Anteil enthielt 79 % Cinnamylacetat.

während nach früherem die entsprechenden Zahlen bei Gegenwart von 1 Mol Kaliumacetat sind:

	Umlagerung (% Cinnamylacetat)
Reiner Eisessig	32
Gewöhnlicher Eisessig mit 3,6% Wasser	38
Essigsäure mit 12,6% Wasser	50

Wasserzusatz beschleunigt also sowohl in Eisessig allein als auch in Gegenwart von Metallacetaten die Umlagerung.

Im gleichen Sinne wie Wasser wirkt das in Eisessig lösliche Chlorid des Lithiums (und vermutlich auch das des Calciums und Magnesiums). Eine normale Lösung an Vinylphenylcarbinolacetat und an Lithiumchlorid in gewöhnlichem Eisessig gab nach einer Stunde bei Wasserbadtemperatur 80% Umlagerung; außerdem waren etwa 20% des angewandten Esters polymerisiert. Der analoge Versuch mit dem in Eisessig kaum löslichen Kaliumchlorid lieferte dagegen nur 51% Umlagerung, wie gewöhnlicher Eisessig allein.

Die Anwesenheit von Metallacetaten hat, wie oben gezeigt, eine Abnahme der Umlagerungsgeschwindigkeit zur Folge. Nur Lithiumacetat fügt sich dieser Regel nicht; denn die Umlagerung ist in Gegenwart von Lithiumacetat 55%, mit Eisessig allein unter sonst gleichen Bedingungen aber nur 49—53%. Es ist jedoch möglich, daß die beiden Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenze liegen. Im wasserfreien Lösungsmittel wird die Regel wieder eingehalten; nämlich essigsaures Lithium liefert dann mit Vinylphenylcarbinolacetat nur 40% Cinnamylacetat, während reiner Eisessig allein 46% Umlagerung gibt.

Es liegt nahe den Einfluß der verschiedenen Zusätze auf die Umlagerungsgeschwindigkeit auf Veränderungen der Wasserstoffionenkonzentration in der Eisessiglösung zurückzuführen. Aus diesem Grunde wurde die elektromotorische Kraft der Kette Quecksilber/Calomel, gesättigte Kaliumchloridlösung-Eisessig, Chinhydron/Platin nach der üblichen Kompensationsmethode, wobei ein hinreichend empfindliches Spiegelgalvanometer als Nullinstrument benützt wurde, gemessen [5]). Nun ist es nicht möglich, aus der elektromotorischen Kraft der obigen Anordnung die Wasserstoffionenkonzentration in Eisessig zu berechnen, da man das Potential an der Grenzfläche der Elektrolyte nicht kennt, aber man kann doch annehmen, daß die Veränderung der elektromotorischen Kraft dieser Anordnung durch Zusätze zum Eisessig die Richtung der Aciditätsänderung des Elektrolyten angibt. Durch den Zusatz von Salzen und Wasser wird zwar sowohl die Spannung an der Platinelektrode als auch das Grenzflächenpotential geändert; im Laufe der Zeit geht jedoch durch fort-

[5]) Herrn Professor Dr. K. Fischbeck bin ich für die Ratschläge über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration in Eisessiglösung zu Dank verpflichtet.

schreitende Vermischung der Elektrolyte an ihrer Berührungsfläche das Grenzflächenpotential herunter, wobei der Einfluß der Zusätze verschwindet. Bei den Messungen wurde daher solange (etwa eine Stunde) gewartet, bis die elektromotorische Kraft konstant blieb. Die nachstehende Tabelle gibt die Werte der elektromotorischen Kraft in Millivolt wieder.

Elektrolyt	Gehalt an zugesetztem Stoff in Molen pro Liter	Gehalt an zugesetztem Stoff in Prozenten	E in Millivolt
Eisessig allein			460—470
Eisessig und Kaliumacetat	0,5	4,9	380
	1,0	9,8	320
	1,5	14,7	270
Eisessig und Lithiumacetat	0,5	3,3	410
	1,0	6,6	370
Eisessig und Lithiumchlorid	1,0	4,2	470
	1,5	6,3	460
Eisessig und Wasser	1,5	2,7	465
	2,5	4,5	465
		20	440
		40	402

Wie man sieht, ändert sich die Spannung durch Kalium- bzw. Lithiumacetatzusatz und zwar in dem Sinne, als ob die Wasserstoffionenkonzentration vermindert wird. Auf Grund dieses Ergebnisses könnte die verzögernde Wirkung der Metallacetate auf die Umlagerungsgeschwindigkeit erklärt werden. Die Beschleunigung der Umlagerung durch Lithiumchlorid und durch Wasser dagegen beruht hiernach nicht auf der Vergrößerung der Wasserstoffionenkonzentration.

Kinetische Versuche.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß die Umsetzung zwischen Cinnamylchlorid und Acetaten in Eisessiglösung sicherlich einen recht komplizierten Verlauf nimmt. Ein weiterer Einblick in den Reaktionsmechanismus war von einer kinetischen Untersuchung zu erhoffen. Damit die Umsätze bequem zeitlich verfolgbar wurden, war es notwendig, mit geringeren Konzentrationen zu arbeiten und zum Teil auch die Temperaturen herabzusetzen.

Die ersten Versuchsreihen, die bei 25° mit gewöhnlichem Eisessig gemacht wurden, ergaben erhebliche Schwankungen. So war z. B. in einer Eisessiglösung, die sowohl an Cinnamylchlorid als an Kaliumacetat 0,2-normal war, innerhalb 24 Stunden in einem Fall 0,045 Mol, in einem zweiten nur 0,033 Mol umgesetzt worden. Ein andermal waren die Umsätze in 96 Stunden 0,118 Mol und 0,110 Mol. Die

Schwankungen waren offenbar auf wechselnde Zusammensetzung (Wassergehalt!) des Lösungsmittels zurückzuführen. Der Eisessig wurde deshalb gereinigt und so aufbewahrt, daß eine Wasseraufnahme ausgeschlossen war. Mit solchem gereinigtem Eisessig setzte sich aber bei 25° sehr wenig um; in 1-normaler Lösung hatten z. B. nach 171 Stunden nur 0,0124 Mol und in 0,2-normaler Lösung nach 30 Tagen erst 0,0956 Mol reagiert.

Die Hauptversuche wurden schließlich im elektrisch geheizten Thermostaten bei 50° ausgeführt; da bei dieser Temperatur das Wasser des Thermostaten zu rasch verdunsten würde, war die Wasserfläche mit einer Ölschicht überdeckt. Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Tabellen zeigen in Spalte 1 die Zeit, in Spalte 2 die Menge 0,1-n Silbernitratlösung, die zur massanalytischen Bestimmung des entstandenen Kalium- bzw. Lithiumchlorids nach Volhard nötig war. In Spalte 3 ist der Umsatz, welcher aus dem Werte der Spalte 2 berechnet wurde, in Molen pro Liter angegeben. In Spalte 4 ist die „Konstante" K_2 der Reaktion zweiter Ordnung und endlich in Spalte 5 die „Konstante" K_1 der Reaktion erster Ordnung vermerkt (Zeit in Stunden).

Zeit in Stunden	ccm 0,1-n Silbernitrat	Umsatz in Molen pro l.	K_2	K_1[6])
	0,1-n Cinnamylchlorid,	0,1-n Kaliumacetat.		
8	7,90	0,0158	0,2345	0,0215
24	18,10	0,0362	0,2364	0,0187
48	27,60	0,0552	0,2567	0,0168
72	33,05	0,0661	0,2707	0,0150
96	36,75	0,0735	0,2887	0,0138
	0,2-n Cinnamylchlorid,	0,2-n Kaliumacetat.		
8	10,80	0,0432	0,1722	0,0305
16	18,80	0,0752	0,1883	0,0295
24	23,95	0,0958	0,1918	0,0272
48	32,85	0,1314	0,1995	0,0223
72	37,25	0,1490	0,2076	0,0190
	0,1-n Cinnamylchlorid,	0,2-n Kaliumacetat.		
8	11,70	0,0234	0,1777	0,0333
16	20,20	0,0404	0,1824	0,0324
24	26,55	0,0531	0,1869	0,0315
40	34,90	0,0698	0,1921	0,0299

[6]) Für die Berechnung von K_1 wurde die Anfangskonzentration des Cinnamylchlorids zugrunde gelegt.

0,2-n Cinnamylchlorid, 0,1-n Kaliumacetat.

Zeit in Stunden	ccm 0,1-n Silbernitrat	Umsatz in Molen pro l.	K_2	K_1 [6])
16	23,80	0,0476	0,2340	0,0170
24	31,80	0,0636	0,2947	0,0159
48	47,00	0,0940	0,4529	0,0132

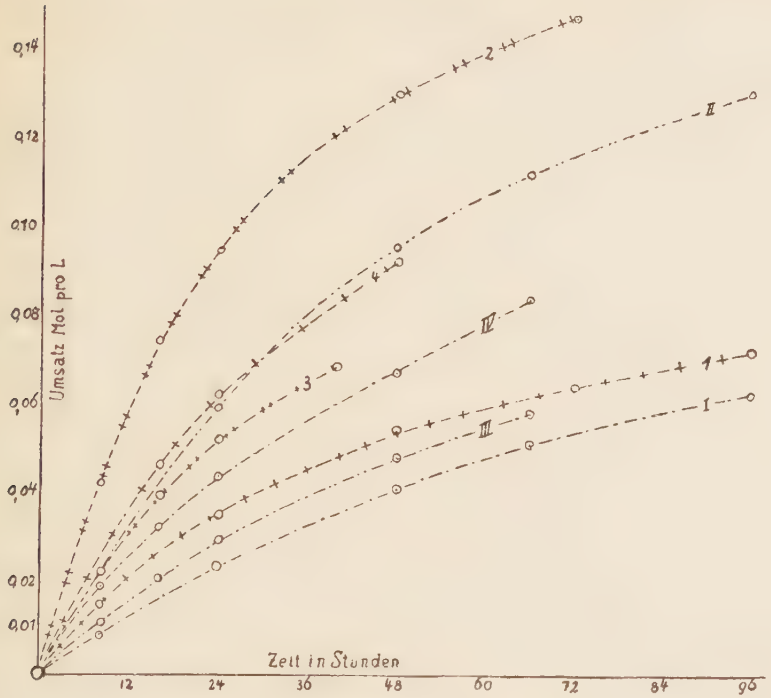
Ein etwas verändertes Bild geben die analogen Umsetzungen mit Lithiumacetat.

0,1-n Cinnamylchlorid, 0,1-n Lithiumacetat.

Zeit in Stunden	ccm 0,1-n Silbernitrat	Umsatz in Molen pro l.	K_2	K_1 [6])
8	4,45	0,0089	0,1221	0,0117
24	12,25	0,0245	0,1350	0,0117
48	21,15	0,0423	0,1527	0,0115
66	26,20	0,0524	0,1664	0,0113
96	31,90	0,0638	0,1808	0,0106
	0,2-n Cinnamylchlorid,	0,2-n Lithiumacetat.		
8	5,80	0,0232	0,0816	0,0154
24	15,10	0,0604	0,0902	0,0150
48	24,20	0,0968	0,0975	0,0137
66	28,35	0,1134	0,0995	0,0127
96	33,00	0,1320	0,1012	0,0112
	0,1-n Cinnamylchlorid,	0,2-n Lithiumacetat.		
8	5,90	0,0118	0,0809	0,0157
16	10,90	0,0218	0,0816	0,0154
24	15,15	0,0303	0,0819	0,0150
48	24,60	0,0492	0,0823	0,0141
66	29,60	0,0592	0,0827	0,0136
	0,2-n Cinnamylchlorid,	0,1-n Lithiumacetat.		
16	16,70	0,0334	0,1398	0,0114
24	22,50	0,0450	0,1429	0,0106
48	34,30	0,0686	0,1538	0,0087
66	42,70	0,0854	0,2072	0,0084

Wie man sieht ist die Reaktion weder monomolekular noch bimolekular; die „Konstanten“ K_1 fallen, die „Konstanten“ K_2 steigen mit fortschreitendem Umsatz und abnehmender Konzentration der Ausgangslösungen. Das spricht dafür, daß sich zwei Reaktionen neben-

Abb. 1 zeigt die Kurven zu den obigen Tabellen.



— + — + — + (1) 0,1-n Cinnamylchlorid; 0,1-n Kaliumacetat
— . — . — . (I) „ ; 0,1-n Lithiumacetat
— — + + — — + + (2) 0,2-n Cinnamylchlorid; 0,2-n Kaliumacetat
— —.. — —.. (II) „ ; 0,2-n Lithiumacetat
— + + — + + — (3) 0,1-n Cinnamylchlorid; 0,2-n Kaliumacetat
— . . — . . — (III) „ ; 0,2-n Lithiumacetat
— — + — — + — — (4) 0,2-n Cinnamylchlorid; 0,1-n Kaliumacetat
— — . — — . — — (IV) „ ; 0,1-n Lithiumacetat

einander abspielen, eine erster und eine zweiter Ordnung. Diese beiden Reaktionen können wohl keine andern sein, als die folgenden:

1. $C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2Cl + [HOCOCH_3] \longrightarrow$
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2OCOCH_3$ (bzw. $C_6H_5\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH{=}CH_2$) + HCl

(monomolekular)

2. $C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2Cl + KOCOCH_3 =$
$C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2OCOCH_3$ (bzw. $C_6H_5CH(OCOCH_3){-}CH{=}CH_2$) + KCl

(bimolekular)

Daß die Umsetzung mit Lithiumacetat so viel langsamer geht, kann nur darauf beruhen, daß bei Verwendung von Lithiumsalz die Reaktion 2 sehr langsam verläuft und somit die monomolekulare Reaktion mehr in den Vordergrund tritt. Damit stimmt nun auch folgende Überlegung überein.

Wird bei den Versuchen mit Kaliumacetat sowie bei denjenigen mit Lithiumacetat der Umsatz nicht in Molen pro Liter ausgedrückt, sondern einfach in Prozenten des möglichen Gesamtumsatzes und vergleicht man dann jeweils die Zeiten gleichen Umsatzes in den 0,1-n und den 0,2-n Lösungen, so müßte das Verhältnis dieser Zeiten bei einer reinen Reaktion zweiter Ordnung 2 sein. Die Werte bewegen sich aber zwischen 1 und 2. Das Verhältnis ist, wenn sich Kaliumacetat an der Umsetzung beteiligt, bei 20% Umsatz [7]) 1,60 und fällt langsam ab auf 1,44 bei 70% Umsatz. Wenn dagegen anstelle des Kaliumacetates Lithiumacetat verwendet wird, ist das Verhältnis schon bei 20% Umsatz nur 1,40 und bei 60% 1,13.

Einen deutlichen Einfluß auf die Reaktion haben die dabei entstehenden Stoffe Metallchlorid, Cinnamylacetat und Vinylphenylcarbinolacetat; das gelöste Metallchlorid wirkt reaktionsbeschleunigend, dagegen vermindern Cinnamylester und Vinylester die Reaktionsgeschwindigkeit und zwar der Vinylester etwa noch einmal so stark als der Cinnamylester [8]). (Nähere Angaben s. Versuchsteil.) Den Einfluß der Ester überhaupt könnte man damit zu erklären versuchen, daß Assoziationsvorgänge eine Rolle spielen. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, wurden kryoskopische Messungen in Eisessiglösung mit Zusatz von Kaliumacetat, Cinnamylchlorid sowie Kaliumacetat und Vinylacetat gemacht. Zur Untersuchung kamen Lösungen, die 0,2-n und 0,4-n waren; bei den Mischungen wurde die gleiche Anzahl ccm äquimolekularer Lösungen vermengt. Alle Versuche ergaben eine geringe Assoziation und zwar hatte der Assoziationsfaktor [9]) für sämtliche Lösungen etwa den Wert 1,1. Es ist jedoch möglich, daß die kleinen Wassermengen (etwa 0,13%), die dem gereinigten Eisessig anhafteten, diese geringen Assoziationen verursach-

[7]) Die Anfangswerte sind wegen Ungenauigkeiten, auf die im Versuchsteil eingegangen werden wird, unsicher.

[8]) Die stärkere Hemmung durch den Vinylester ist allerdings nur in Eisessiglösung zu beobachten; in Essigsäureanhydrid (s. u. S. 20) ist die verzögernde Wirkung beider Ester die gleiche.

[9]) Der Assoziationsfaktor ist der Quotient aus dem durch den Versuch gefundenen Molekulargewicht und dem theoretischen Molekulargewicht.

ten. Die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Esterzusatz wird also wahrscheinlich nicht auf Assoziation beruhen.

Wie schon erwähnt wurde, beschleunigt Wasserzusatz die Reaktion sehr stark. Die folgenden Versuche zeigen das besonders deutlich. Sie wurden mit je 50 ccm Lösung bei 50° in 24 Stunden ausgeführt. Die Lösung war sowohl an Cinnamylchlorid als auch an Kaliumacetat 0,1-n.

Gereinigter Eisessig ohne Wasserzusatz	0,0363 Mol Umsatz
Mit 0,1802 g Wasserzusatz (d. h. die Lösung war an Wasser 0,2 molar	0,0425 „ „
Mit 0,3604 g Wasserzusatz	0,0508 „ „
Mit 0,7208 g Wasserzusatz	0,0650 „ „

In der nachstehenden Abb. 2 ist auf der y-Achse der Umsatz in Molen pro Liter und auf der x-Achse die Molarität an Wasser eingetragen. Die dadurch erhaltenen Punkte liegen auf einer Geraden.

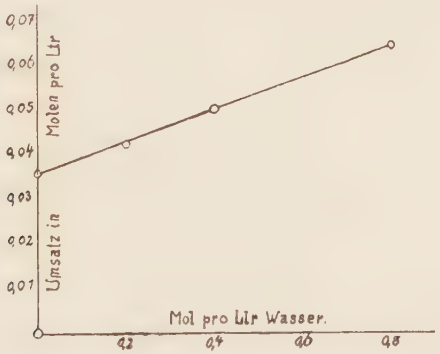


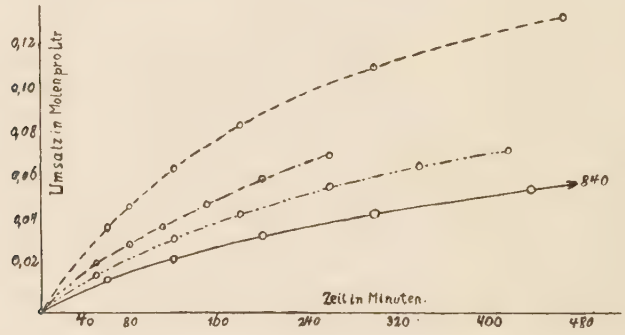
Abb. 2.

Versuche mit Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel.

Das gewöhnliche Essigsäureanhydrid, das noch Essigsäure enthält, wurde vor dem Gebrauch durch Destillation unter vermindertem Druck über Calciumkarbonat gereinigt. Leider ist Essigsäureanhydrid ein sehr schlechtes Lösungsmittel für Metallacetate, nur Kaliumacetat erwies sich als einigermaßen löslich. Bei 98° lösen sich ungefähr 4 g Kaliumacetat in 100 g Essigsäureanhydrid. Aus diesem Grunde konnte nur die Reaktion zwischen Cinnamylchlorid und Kaliumacetat untersucht werden. Es zeigte sich, daß die Umsetzung in Essigsäureanhydrid bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration viel langsamer verläuft als in Eisessig, mindestens zehnmal langsamer, und daß nur das Acetat des Zimtalkohols entsteht. Die alleinige Bildung

von letzterem Stoff ist nicht etwa auf eine erhöhte Umlagerungsgeschwindigkeit zurückzuführen, im Gegenteil: ein Umlagerungsversuch mit Essigsäureanhydrid im siedenden Wasserbad lieferte innerhalb einer Stunde nur unverändertes Vinylphenylcarbinolacetat. Dasselbe Ergebnis hatte auch ein 15 Stunden dauernder Versuch, bei dem Kaliumacetat zugesetzt war.

In ähnlicher Weise wie in Eisessiglösung wurde die Umsetzung des Cinnamylchlorids mit Kaliumacetat in Eisessigsäureanhydridlösung bei der Temperatur des siedenden Wasserbades verfolgt. Zur Untersuchung kamen Lösungen, deren Konzentration so gewählt war, daß alles Kaliumacetat von vornherein in Essigsäureanhydrid gelöst war. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 3 wiedergegeben und in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt. Wegen Einteilung der Tabellen siehe Versuche mit Eisessig als Lösungsmittel (Berechnung der Reaktionskonstanten: Zeit in Minuten).



——— ——— ——— 0,1-n Cinnamylchlorid; 0,1-n Kaliumacetat
— · · — · · — · · — · · 0,1-n „ 0,2-n „
— — · — — · — — 0,2-n „ 0,1-n „
— — — — — — — 0,2-n „ 0,2-n „

0,1-n Cinnamylchlorid; 0,1-n Kaliumacetat.

Zeit in Minuten	ccm 0,1-n Silbernitrat	Umsatz in Molen pro l.	K_2	K_1 [6])
60	7,50	0,0150	0,0294	0,00271
120	12,00	0,0240	0,0263	0,00229
200	17,50	0,0350	0,0269	0,00215
300	22,65	0,0453	0,0276	0,00201
440	27,80	0,0556	0,0285	0,00185
840	36,50	0,0730	0,0322	0,00156

Zeit in Minuten	ccm 0,1-n Silbernitrat	Umsatz in Molen pro l.	K_2	K_1 [6])
	0,2-n Cinnamylchlorid;	0,2-n Kaliumacetat.		
60	9,75	0,0390	0,0202	0,00362
80	12,00	0,0480	0,0199	0,00343
120	16,30	0,0652	0,0202	0,00329
180	21,25	0,0850	0,0205	0,00307
300	27,80	0,1112	0,0209	0,00271
470	33,40	0,1336	0,0214	0,00235
	0,1-n Cinnamylchlorid;	0,2-n Kaliumacetat.		
50	8,25	0,0165	0,0188	0,00361
120	16,50	0,0330	0,0181	0,00334
180	22,25	0,0445	0,0187	0,00327
260	28,40	0,0568	0,0194	0,00323
340	33,00	0,0660	0,0199	0,00317
420	36,60	0,0732	0,0205	0,00314
	0,2-n Cinnamylchlorid;	0,1-n Kaliumacetat.		
50	11,00	0,0220	0,0263	0,00233
80	15,05	0,0301	0,0244	0,00199
110	19,30	0,0386	0,0249	0,00196
150	24,25	0,0485	0,0257	0,00185
200	30,10	0,0602	0,0282	0,00179
260	35,60	0,0712	0,.0310	0,00169

Bei diesen Untersuchungen in Essigsäureanhydridlösung ändern sich K_2 und K_1 im gleichen Sinne wie bei denjenigen in Eisessiglösung; d. h. K_2 steigt (abgesehen von den ersten Werten [10]) und K_1 fällt mit fortschreitendem Umsatz und abnehmender Konzentration. Die bimolekulare Reaktion, bei welcher sich Kaliumacetat mit Cinnamylchlorid zu Cinnamylacetat und Kaliumchlorid umsetzt, tritt jedoch in der Lösung, die an beiden Stoffen 0,2-normal ist, so sehr in den Vordergrund, daß diese Reaktion schon fast allein den Reaktionsverlauf kennzeichnet. Die monomolekulare Reaktion, bei welcher Cinnamylchlorid mit Essigsäureanhydrid reagiert, ist wohl noch vorhanden, verläuft aber im Vergleich zu der oben erwähnten Reaktion zweiter Ordnung viel langsamer. Proben, bei denen Cinnamylchlorid mit frisch destilliertem Essigsäureanhydrid allein erhitzt wurde, zeigten dies ganz deutlich. In 0,2-n Lösung setzten sich im zugeschmolzenen Gefäß in einer Stunde bei der Temperatur des siedenden Wasserbades 1,1% der verwendeten Menge Cinnamylchlorid um. Bei analogen Versuchen war nach 24 Stunden der Umsatz 14% und nach

[10]) Siehe Versuchsteil S. 34/35.

etwa 160 Stunden 75%. Durch das lange Erhitzen hatte sich jedoch die Lösung gelb gefärbt; es waren vermutlich Zersetzungsprodukte in großer Menge entstanden.

Der bei der Reaktion entstehende Cinnamylester verlangsamt in Essigsäureanhydridlösung die Umsetzungsgeschwindigkeit etwa so stark wie in Eisessiglösung. Vinylesterzusatz hat in Essigsäureanhydridlösung den gleichen Einfluß wie Cinnamylesterzusatz. Wurden die Mengen Ester zugesetzt, die bei vollständigem Umsatz entstehen würden, so waren in 0,1-n Lösung die Umsätze die folgenden:

Bei Zusatz von Cinnamylacetat	nach	180	Minuten	0,0300 Mol
Bei Zusatz von Vinylacetat	„	180	„	0,0302 „
Bei Zusatz von Cinnamylacetat	„	360	„	0,0477 „
Bei Zusatz von Vinylacetat	„	360	„	0,0476 „

Die Vergleichswerte ohne Zusatz ergeben sich aus Abb. 3.

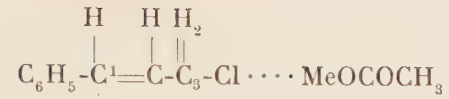
In der schon mehrmals angeführten Arbeit von J. Meisenheimer und J. Link sind eine Reihe von Möglichkeiten, die zur Erklärung der anormalen Substitution herangezogen werden könnten, ausgeschlossen worden [11]). Die dort vertretene Auffassung läßt sich auf die in dieser Arbeit gemachten Feststellungen übertragen.

Bei der Substitution ist in nicht allzu verdünnten Lösungen den verschiedenen Metallacetaten, also der bimolekularen Reaktion, die ausschlaggebende Rolle zuzuschreiben da schon in 0,2-n Lösung diese stark überwiegt. Immerhin darf die Einwirkung des Eisessigs, vor allem bei Anwesenheit von Lithium-, Calcium- und Magnesiumacetat nicht vollständig vernachlässigt werden. Die unter den verschiedenen Bedingungen gefundenen Mengenverhältnisse Cinnamylacetat zu Vinylphenylcarbinolacetat zwingen zu dem Schluß, daß sowohl bei den Umsetzungen mit Eisessig allein als auch mit den Metallacetaten Vinylphenylcarbinolester entsteht. Es ist nun naheliegend den einzelnen Ionen (H^+, Li^+, K^+ usw.) verschiedene Reaktionsfähigkeit zuzuschreiben. Bei Verwendung von Lithium-, Calcium- und Magnesiumacetat ist sicherlich der Unterschied im ursprünglichen Reaktionsverlauf gegenüber Kaliumacetat usw. nicht so groß, wie es nach den direkten Ergebnissen der Substitutionsversuche scheint, weil die in Eisessig löslichen Chloride der oben erwähnten Metalle die Umlagerungsgeschwindigkeit beträchtlich beschleunigen und ihre Acetate auf die Umlagerung nicht den starken hemmenden Einfluß, wie z. B. essigsaures Kalium, ausüben.

Offenbar lagert sich zunächst ein essigsaures Salz oder Essigsäure selbst an das Chloratom an

---

[11]) A. **479**, 232 [1930].



und lockert die Bindung des Cl-Atoms an C^3. Diese Schwächung der Bindung wird sich in der ganzen Kette auswirken; so auch an C^1 und zwar hier in verstärktem Maße, weil eine Doppelbindung vorhanden ist. Bei C^1 hat demnach der Eisessig Gelegenheit die Restvalenz abzusättigen und Vinylphenylcarbinolacetat zu bilden; bei C^3 kann ebenfalls der Eisessig oder auch der Säurerest des Salzes in Reaktion treten. In welchem Ausmaße bei C^1 anormale Substitution oder bei C^3 normale Substitution stattfindet, hängt von dem Metallsalz ab.

Könnte auch das Metallsalz bei C^1 reagieren, so wäre nicht einzusehen, warum in der Lösung von Essigsäureanhydrid keine anormale Substitution vorkommen soll. Das Metallacetat wird sich hier genau so anlagern wie in Essigsäurelösung; nur ist anscheinend das Anhydrid nicht imstande am C^1-Atom in Reaktion zu treten.

Die Umlagerung beruht wahrscheinlich nur auf der Anwesenheit von Wasserstoffionen. Wasser und Metallchloride, sofern die letzteren in Lösung sind, beschleunigen katalytisch. Die Metallacetate hemmen die Umlagerung infolge der Verminderung der Zahl der Wasserstoffionen. Essigsäureanhydrid lagert nicht um, weil keine Wasserstoffionen vorhanden sind.

Beschreibung der Versuche.

Cinnamylchlorid.

Die Darstellung erfolgte aus Zimtalkohol, im wesentlichen nach der Vorschrift von J. Meisenheimer und J. Link[12]), mit der Abänderung, daß in die Lösung des Zimtalkohols in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung mit Kältemischung ein mäßig starker Chlorwasserstoffstrom eingeleitet wurde. Unter diesen Bedingungen entstand neben wenig Vorlauf als Hauptprodukt ein farbloses Öl vom Siedepunkt 112—113° bei 14 mm Druck.

Bei den Substitutions- und Umlagerungsversuchen fielen große Mengen von den Essigsäureestern des Zimtalkohols und des Vinylphenylcarbinols an. Da diese Ester beide mit Chlorwasserstoff in Cinnamylchlorid übergehen[13]), können sie ebenfalls (allein oder im Gemisch) als Ausgangsmaterial für das Chlorid dienen. In das Ge-

[12]) A. **479**, 240 [1930].
[13]) Vgl. J. Meisenheimer und J. Link, A. **479**, 211 [1930].

misch wurde bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoff eingeleitet, bis starke Nebel entwichen. Nach 16stündigem Stehen im verschlossenen Kolben wurde das Öl zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Cinnamylchlorid war jedoch trotz öfters wiederholter Destillation nicht farblos zu bekommen, sondern blieb gelb. Bei den Substitutionsversuchen fand es trotzdem Verwendung, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß das farblose und das gefärbte Produkt zu übereinstimmenden Ergebnissen führen; dagegen wurde für die kinetischen Untersuchungen ausschließlich farbloses, aus Zimtalkohol hergestelltes Cinnamylchlorid benützt.

Das **Cinnamyllacetat, das Vinylphenylcarbinolacetat** sowie das **Vinylphenylcarbinol** selbst wurden nach den Angaben von H. Rath [14]) hergestellt.

Das Verfahren, das zur quantitativen Untersuchung der Umsetzung des Cinnamylchlorids mit Metallacetaten diente, sei an Hand eines Beispiels beschrieben:

In einem auf 100 ccm geeichten Meßkolben wurden 14,7 g (0,15 Mol) durch Schmelzen entwässertes Kaliumacetat in 60—70 ccm gewöhnlichem Eisessig in der Wärme vollständig gelöst. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden 15,2 g (0,1 Mol) Cinnamylchlorid, die in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen abgewogen waren, zur Acetatlösung gegeben. Das Kölbchen wurde mit Eisessig nachgespült, dann der Meßkolben mit dem Lösungsmittel bis zur 100 ccm-Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Der Hals des Gefäßes war oberhalb der Marke zu einer Kugel erweitert und mit einem Kühlrohr, auf welchem ein Chlorcalciumrohr angebracht war, durch einen Schliff verbunden. Die bei Zimmertemperatur an Cinnamylchlorid 1-n Lösung wurde in ein siedendes Wasserbad gebracht. Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß zum Erwärmen der Lösung auf etwa 95° 5 Minuten nötig sind. Da die Absicht war, die Lösung möglichst genau eine Stunde auf Höchsttemperatur (98°) zu erhalten, so wurde demnach das Gefäß eine Stunde und 5 Minuten lang im Bade belassen und dann möglichst rasch unter fließendem Wasser abgekühlt. Hierauf wurde in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen, über Pottasche getrocknet, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Gemisch der beiden entstandenen Acetate, ohne zu fraktionieren, so vollständig wie möglich überdestilliert, zum Schluß unter Steigerung der Ölbadtemperatur auf über 200°. Im Destilliergefäß verblieb ein geringer, beim Erkalten zäh werdender Rückstand (ca. 1 g) von Polymerisationsprodukten

[14]) Dissertation von Hermann Rath, Tübingen 1930, S. 27/28.

unbekannter und ununtersuchter Art. Das Destillat bestand aus 13,4 g Estergemisch. Einige Tropfen des Gemisches wurden nach Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge stets auf etwa noch vorhandenes Cinnamylchlorid mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung geprüft. Stellte sich nur schwache Trübung ein, so wurde die Umsetzung als hinreichend vollständig betrachtet. Die Ausdehnung der Reaktionsdauer bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaktion verbot sich deshalb, weil bei zu langem Erhitzen die Umlagerung zu sehr in den Vordergrund tritt.

Das Rohdestillat wurde zur quantitativen Gehaltsbestimmung noch einer zweiten, sehr sorgfältigen Destillation unterworfen.

Destillationsverfahren zur Trennung der Mischungen von Cinnamylacetat und Vinylphenylcarbinolacetat [15]).

Damit die Ergebnisse der einzelnen Destillationen untereinander vergleichbar wurden, waren besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Für alle Destillationen wurde stets der gleiche Kolben, ein Rundkolben von 25—30 ccm Inhalt benützt. Um eine bessere Fraktionierung zu erreichen, hatte dieser einen verlängerten Hals (6 cm), der mit einem mit Watte ausgestopften Blechzylinder umgeben war. Darüber saß durch Schliff angeschlossen ein Claisenaufsatz, wie er für Vakuumdestillationskolben üblich ist.

Bei sämtlichen Destillationen wurde der Druck konstant bei 14 mm gehalten und zwar ließ sich das dadurch erreichen, daß von einer Serie verschieden feiner Kapillaren, welche durch darüber gestülpte, mit Watte gefüllte Reagenzgläser vor Staubteilchen geschützt wurden, die einzelnen je nach Bedarf unabhängig von einander durch Glashähne eingeschaltet werden konnten, und daß ein angeschlossenes Reservevakuum von zwei Liter kleinere Druckschwankungen ausglich.

Genau 10 g der Acetatgemische fanden für jede Destillation Verwendung. Die Flüssigkeit wurde mit möglichst gleichmäßiger Geschwindigkeit bei 14 mm Druck destilliert und in folgenden Fraktionen aufgefangen:

1. Fraktion 112—128° (Ölbad 143—153°)
2. Fraktion 128—135° („ 153—158°)
3. Fraktion 135—142,5° („ 158—170°)

Das Ölbad hatte die in den Klammern angegebenen Temperaturen. Für gleichmäßige Erwärmung wurde durch Umrühren des Öles Sorge getragen.

Zunächst wurde nun der Verlauf der Destillation mit einer Reihe künstlicher Mischungen festgestellt; das Ergebnis dieser Vorversuche ist aus nachstehender Abb. 4 ersichtlich.

---

[15]) Vgl. J. Meisenheimer und J. Link, A. **479**, 250 [1930].

Auf der x-Achse ist die Zusammensetzung der künstlichen Mischungen und auf der y-Achse die Werte der einzelnen Fraktionen in Grammen aufgetragen. Der Rückstand im Destilliergefäß wurde bei der 3. Fraktion mitberechnet; die drei Fraktionen geben zusammen wieder 10 g. Wenn die Destillationen nach den oben angegebenen Vorschriften gemacht werden, beträgt die mittlere Fraktion, wie man sieht, stets 1,1—1,2 g. Diese Regel gilt jedoch nur solange die Mischungen 12—80% Vinylphenylcarbinolacetat enthalten. Bei kleinerem oder größerem Gehalt an Vinylester nimmt die mittlere Fraktion ab und verschwindet allmählich ganz. Innerhalb der angegebenen Grenzen erlaubt das Diagramm aus dem gefundenen Mengenverhältnis der Fraktionen die Zusammensetzung des Gemisches direkt abzulesen. Wenn die Gemische weniger als 12% oder mehr als 80% Vinylester enthielten, wurden die Werte auf Grund der Ergebnisse der zweiten Destillation abgeschätzt.

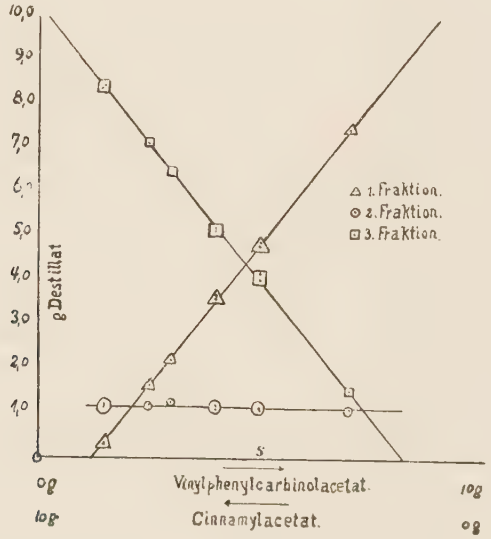


Abb. 4.

Einzelversuchsergebnisse.

Es erübrigt sich die einzelnen Versuche ausführlich zu beschreiben, da dieselben in analoger Weise gemacht wurden, wie die Umsetzung von Cinnamylchlorid mit Kaliumacetat. Nur Abweichungen von obiger Methode sind angegeben. Besonders bemerkt sei hier nur noch, daß die meisten Versuche nicht mit 100 ccm Lösung, sondern, um an

Material zu sparen mit geringeren Mengen in besonders geeichten Kolben (82 ccm, 41 ccm usw.) ausgeführt sind.

1. Mit Kaliumacetat.

a) 12,5 g Cinnamylchlorid, 12,1 g Kaliumacetat, gewöhnlicher Eisessig; 82 ccm, Lösung 1- bzw. 1,5-n. Die Destillation nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (nachher als erste Destillation bezeichnet) lieferte: 11,75 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
Erneute Destillation von 10 g des Destillates (nachher als zweite Destillation bezeichnet) ergab: I. Fraktion 1,2 g; II. Fraktion 1,17 g; III. Fraktion 7,63 g. Bei Wiederholung des Versuches wurde erhalten:
1. Destillation: 11,4 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
2. Destillation: I: 1,4 g; II: 1,2 g; III: 7,4 g.

b) 12,5 g Cinnamylchlorid, 20,1 g Kaliumacetat, gewöhnlicher Eisessig; 82 ccm, Lösung 1- bzw. 2,5-n.
1. Dest.: 11,6 g Ester und ca. 0,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 2,1 g; II: 1,17 g; III: 6,73 g.
Wiederholung:
1. Dest.: 12,0 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 2,2 g; II: 1,2 g; III: 6,6 g.

c) 12,5 g Cinnamylchlorid, 12,1 g Kaliumacetat, gew. Eisessig; 41 ccm Lösung 2- bzw. 3-n.
1. Dest.: 11,5 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
2. Dest.: I: 2,82 g; II: 1,15 g; III: 6,03 g.

d) Wie a), aber mit reinem Eisessig.
1. Dest.: 12,0 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 1,9 g; II: 1,2 g; III: 6,9 g.

e) Wie a) unter Zusatz von 2,95 g Wasser. Gesamtwassergehalt 7,2%.
1. Dest.: 11,6 g Ester und ca. 0,8 g Rückstand.
2. Dest.: I: 0,85 g; II: 1,17 g; III: 7,98 g.

f) Wie a) unter Zusatz von 7,5 g Wasser. Gesamtwassergehalt 12,6%.
1. Dest.: 10,9 g Ester und ca. 0,6 g Rückstand.
2. Dest.: I: 0,35 g; II: 1,17 g; III: 8,48 g.

2. Mit Natriumacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 10,2 g Natriumacetat, gew. Eisessig; 82 ccm, Lösung 1- bzw. 1,5-n.
1. Dest.: 11,8 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
2. Dest.: I: 1,0 g; II: 1,2 g; III: 7,8 g.
Wiederholung:
1. Dest.: 12,1 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 0,95 g; II: 1,17 g; III: 7,88 g.

3. Mit Lithiumacetat.

a) 12,5 g Cinnamylchlorid, 8,2 g Lithiumacetat, gew. Eisessig; 82 ccm, Lösung 1- bzw. 1,5-n.
1. Dest.: 11,4 g Ester und ca. 1 Rückstand.
2. Dest.: I: 0 g; II: 0,8 g; III: 9,2 g.

b) 12,5 g Cinnamylchlorid, 13,7 g Lithiumacetat, gew. Eisessig; 82 ccm, Lösung 1,0- bzw. 2,5-n.
1. Dest.: 11,9 g Ester und ca. 0,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 0,27 g; II: 1,1 g; III: 8,63 g.

4. Mit Magnesiumacetat.

Das aus Magnesiumkarbonat durch Umsetzen mit Essigsäure bereitete Magnesiumacetat wurde bei 160° mehrere Stunden erhitzt. Vollständige Befreiung von Wasser konnte ohne Zersetzung nicht erreicht werden. Zwei Magnesiumbestimmungen (Wägeform: MgO) ergaben übereinstimmend einen Acetatgehalt von 91,3%. 12,5 g Cinnamylchlorid, 10,5 des eben erwähnten Magnesiumacetates, gew. Eisessig; 100 ccm, Lösung 1- bzw. etwa 1,4-n.
1. Dest.: 13 g Ester und ca. 3 g Rückstand.
2. Dest.: Die ersten Tropfen gingen bei 138° unter 14 mm Druck über und bestanden noch zum größten Teil aus Cinnamylchlorid. (Siedepunkt des Cinnamylacetates 142,5°).

5. Mit Calciumacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 9,7 g Calciumacetat, gew. Eisessig; 82 ccm. Etwa 2 g Calciumacetat blieben ungelöst.
1. Dest.: 10 g Ester und ca. 3 g Rückstand.
2. Dest.: I: 0 g; II: 0,5 g; III: 9,5 g.

6. Mit Bariumacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 15,7 g Bariumacetat, gew. Eisessig; 82 ccm, Lösung 1- bzw. 1,5-n.
1. Dest.: 11,2 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
2. Dest.: I: 1,2 g; II: 1,17 g; III: 7,63 g.

7. Mit Bleiacetat:

12,5 g Cinnamylchlorid, 20 g Bleiacetat, gew. Eisessig; 82 ccm, Lösung 1- bzw. 1,5-n. Erhitzungsdauer nur 40 Minuten.
1. Dest.: 11,2 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
2. Dest.: I: 2,37 g; II: 1,15 g; III: 6,48 g.

8. Mit Cupriacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 11,2 g Kupferacetat (durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° vom Kristallwasser befreit), gew. Eisessig; 82 ccm. Etwa 4 g Kupferacetat blieben ungelöst.

1. Dest.: 6,3 g Ester und ca. 6 g Rückstand.
Die ersten Tropfen gingen bei 139° (14 mm Druck) über (Siedepunkt des Cinnamylacetates 142,5°).

9. Mit Merkuriacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 19,7 g Quecksilberacetat, gew. Eisessig; 82 ccm, Lösung 1- bzw. 1,5-n. Während der Erhitzung trat Gelbfärbung ein. Nach 10 Minuten wurde die Reaktion unterbrochen und die entstandenen Stoffe ausgeäthert. Die Ätherlösung war rotbraun gefärbt. Das Produkt zersetzte sich beim Versuch, es zu destillieren.

Die nachstehenden Umsetzungen wurden bei Temperaturen unter 100° ausgeführt. (Cinnamylchlorid 1,0-n. Metallacetat 1,5-n.).

1. Mit Silberacetat.

15,2 g Cinnamylchlorid, 25,1 g Silberacetat, gew. Eisessig, 100 ccm; 48 Stunden bei der Temperatur von 45° im Thermostaten erwärmt.
1. Dest.: 13 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
2. Dest.: I: 3,05 g; II: 1,15 g; III: 5,8 g.

2. Mit Kaliumacetat:

a) 12,5 g Cinnamylchlorid, 12,1 g Kaliumacetat, gew. Eisessig, 82 ccm; 48 Stunden auf 45° erwärmt.
1. Dest.: 12,0 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 3,05 g; II: 1,15 g; III: 5,8 g.

b) Wie a), jedoch nur 24 Stunden auf 50° erwärmt.
1. Dest.: 11,8 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 2,97 g; II: 1,15 g; III: 5,88 g.

3. Mit Lithiumacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 8,2 g Lithiumacetat, gew. Eisessig, 82 ccm; 64 Stunden auf 50° erwärmt.
1. Dest.: 10,5 g Ester und ca. 1,8 g Rückstand.
2. Dest.: I: 0 g; II: 1,25 g; III: 8,75 g.

4. Mit Magnesiumacetat:

12,5 g Cinnamylchlorid, 8,75 g Magnesiumacetat (91,3%ig), gew. Eisessig, 82 ccm; (Magnesiumacetat fast 1,5-n). 120 Stunden bei 50° erwärmt.
1. Dest.: 11,0 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
Die ersten Tropfen gingen bei 139° unter 14 mm Druck über. Bei Prüfung auf Cinnamylchlorid wurde gefunden, daß etwa 5% der verwendeten Menge Cinnamylchlorid noch nicht umgesetzt waren.

5. Mit Calciumacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 9,7 g Calciumacetat, gew. Eisessig, 82 ccm; 72 Stunden auf 50° erwärmt.
1. Dest.: 10,4 g Ester und ca. 1,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 0 g; II: 0,5g; III: 9,5 g.

6. Mit Bariumacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 19,7 g Quecksilberacetat, gew. Eisessig, 82 ccm; 63 Stunden auf 50° erwärmt.
1. Dest.: 11,4 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
2. Dest.: I: 1,6 g; II: 1,17 g; III: 7,23 g.

7. Mit Cupriacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 11,9 g Kupferacetat (mit 1 Mol Kristallwasser), gew. Eisessig, 82 ccm; 72 Stunden bei 50° erwärmt. Schon beim Ausäthern war das Produkt gelbbraun und zäh.
1. Dest.: etwa 1 g ging bei 112–125° (14 mm Druck) über und war noch fast reines Cinnamylchlorid. Alles übrige blieb als zäher Rückstand im Destillierkolben.

8. Mit Mercuriacetat.

12,5 g Cinnamylchlorid, 19,7 g Quecksilberacetat, gew. Eisessig, 82 ccm. Die Lösung erwärmte sich von selbst auf etwa 50° und nach zweistündigem Stehen war die Reaktion beendet. Es wurde wie üblich aufgearbeitet und die ätherische Lösung der entstandenen Stoffe über Pottasche getrocknet. Hierbei bildete sich ein fester, weißer, amorpher Niederschlag in reichlicher Menge, der durch Auswaschen des Kaliumkarbonates mit Wasser isoliert wurde. Der in Äther noch gelöste Anteil kam getrennt zur Untersuchung.

Die amorphe Verbindung entstand nur, wenn über Kaliumkarbonat getrocknet wurde, nicht dagegen beim Trocknen über Natriumsulfat. In Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther usw. war sie unlöslich. In heißem Wasser löste sie sich und wurde beim Erkalten als milchige Trübung abgeschieden. Mit Eisessig trat sofort Zersetzung ein, mit verdünnter Salzsäure entstand Cinnamylchlorid und mit verdünnter Schwefelsäure Zimtalkohol. Methylalkoholische Kalilauge verseifte zu viel Quecksilber und Quecksilberoxyd sowie wenig Kaliumchlorid.

Der in Äther gelöst gebliebene Anteil gab beim Schütteln mit weiterem festem Kaliumkarbonat noch mehr Niederschlag, der jetzt grau gefärbt war und beim Zusammenbringen mit Wasser unter Quecksilberabscheidung schmierig wurde. Jedoch konnte nie die ganze in Äther gelöste Menge mit Pottasche in den festen Körper übergeführt werden, sondern immer blieb

eine von 128--140° bei 14 mm Druck destillierbare Flüssigkeit (offenbar Acetatgemisch) und ein zäher Rückstand übrig.

Beim Trocknen über Natriumsulfat wurden aus 12,5 g Cinnamylchlorid 18 g schwer flüssiges Öl erhalten. Hievon gingen unter 3,5 mm Druck bei 104° nur einige Tropfen klar über; dann stieg das Thermometer auf 110° und eine trübe Flüssigkeit, die mit Quecksilbertropfen vermischt war, destillierte. Im Destilliergefäß blieb ein gelber Rückstand von 8—10 g. Das Destillat war chlorfrei, der Rückstand nicht.

15 g des oben erwähnten Öles wurde mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl wurde mit Äther gesammelt, nach Abdampfen des Äthers hinterblieben 6,5 g. Diese hatten einen Siedepunkt von 128—140° bei 14 mm Druck, waren frei von Chlor und Quecksilber und waren Acetatgemisch mit überwiegendem Anteil an Cinnamylacetat. Der bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene Teil betrug nach dem Aufarbeiten 5,3 g und gab mit festem Kaliumkarbonat sofort Quecksilberoxyd.

Umlagerungsversuche mit Vinylphenylcarbinolacetat in Eisessiglösung.

Die praktische Ausführung schloß sich aufs engste an die bisher beschriebenen Versuche an. Es folgen zunächst Versuche, die im siedenden Wasserbade 1 Stunde und 4 Minuten [16]) erhitzt wurden und zwar in Gegenwart von:

1. Kaliumacetat:

a) 6,54 g Kaliumacetat, 11,8 g Vinylphenylcarbinolacetat, gew. Eisessig, Gesamtvolumen 66 ccm. Die Lösung war an Kaliumacetat 1-n und an Vinylester ebenfalls 1-n.
   1. Dest.: 10 g Ester und kein Rückstand.
   2. Dest.: I: 6,4 g; II: 1,05 g; III: 2,55 g.
   Wiederholung:
   1. Dest.: 10,5 g Ester und kein Rückstand.
   2. Dest.: I: 6,3 g; II: 1,1 g; III: 2,6 g.

b) 13,1 g Kaliumacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig, 66 ccm; Lösung 2- bzw. 1-n.
   1. Dest.: 10,85 g Ester und ca. 0,5 g Rückstand.
   2. Dest.: I: 9,0 g; II: 1,0 g; III: 0 g.

c) 6,54 g Kaliumacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig. Gesamtvolumen nur 33 ccm. Lösung an beiden Stoffen 2-n.
   1. Dest.: 10,8 g Ester und kein Rückstand.
   2. Dest.: bei 110—118° gingen 7,05 g über und bei 118—124° 2,95 g.

[16]) Zum Anwärmen von 66 ccm Lösung waren 4 Minuten nötig.

d) Wie a), aber reiner Eisessig.
1. Dest.: 11 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 7,05 g; II: 1,15 g; III: 1,8 g.

e) Wie a), unter Zusatz von 2,4 g Wasser. Gesamtwassergehalt 7,2%.
1. Dest.: 10,4 g Ester und ca. 0,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 5,7 g; II: 1,12 g; III: 3,18 g.

f) Wie a), unter Zusatz von 6 g Wasser. Gesamtwassergehalt 12,6 %.
1. Dest.: 10,7 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 4,9 g; II: 1,12 g; III: 3,98 g.

2. Natriumacetat.
5,5 g Natriumacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig; 66 ccm., Lösung an beiden Stoffen 1-n.
1. Dest.: 10,8 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 6,7 g; II: 1,12 g; III: 2,18 g.
Wiederholung:
1. Dest.: 10,5 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 6,8 g; II: 1,08 g; III: 2,12 g.

3. Lithiumacetat:

a) 4,4 g Lithiumacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig; 66 ccm, Lösung an beiden Stoffen 1-n.
1. Dest.: 10,9 g Ester und ca. 0,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 4,65 g; II: 1,17 g; III: 4,23 g.

b) 8,8 g Lithiumacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig; 66 ccm, Lösung 2- bzw. 1-n.
1. Dest.: 10,9 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 5,45 g; II: 1,17 g; III: 3,38 g.

c) Wie a), aber mit reinem Eisessig.
1. Dest.: 11,0 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 6,05 g; II: 1,15 g; III: 2,8 g.

4. Magnesiumacetat:
4,74 g Magnesiumacetat (von gleicher Beschaffenheit wie beim Substitutionsversuch), 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig; 66 ccm, Lösung nahezu 1-n an Magnesiumacetat und 1-n an Vinylester.
1. Dest.: 10,2 g Ester und ca. 1 g Rückstand.
2. Dest.: I: 5,6 g; II: 1,12 g; III: 3,28 g.

5. Bariumacetat.
8,5 g Bariumacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig; 66 ccm, Lösung an beiden Stoffen 1-n.
1. Dest.: 10,8 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 6,65 g; II: 1,12 g; III: 2,23 g.

6. Bleiacetat.
10,8 g Bleiacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig; 66 ccm, Lösung an beiden Stoffen 1-n. Erhitzungsdauer nur 40 Minuten.
1. Dest.: 10,6 g Ester und ca. 0,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 5,35 g; II: 1,12 g; III: 3,53 g.

7. Lithiumchlorid.

3,6 g Lithiumchlorid, 15 g Vinylester, gew. Eisessig; 85 ccm, Lösung an beiden Stoffen 1-n. Beim Erhitzen wurde die Lösung gelb.
1. Dest.: 10,4 g Ester und ca. 3,5 g Rückstand.
2. Dest,: I: 1,0 g; II: 1,1 g; III: 7,9 g.

8. Kaliumchlorid.

5,2 g fein gepulvertes Kaliumchlorid, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig; 66 ccm. Das Gefäß, in welchem der Versuch ausgeführt wurde, wurde im siedenden Wasserbad des öfteren umgeschüttelt, damit das nicht gelöste Kaliumchlorid in Suspension blieb.
1. Dest.: 10,8 g Ester und ca. 0,8 g Rückstand.
2. Dest.: I: 4,9 g; II: 1,2 g; III: 3,9 g.

9. Eisessig allein.

a) 11,8 g Vinylester, reiner Eisessig, 66 ccm.
1. Dest.: 10,4 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 5,45 g; II: 1,1 g; III: 3,45 g.

b) Wie a), aber mit gewöhnlichem Eisessig.
1. Dest.: 10,1 g Ester und ca. 0,8 g Rückstand.
2. Dest.: I: 4,5 g; II: 1,2 g; III: 4,3 g.
Wiederholung:
1. Dest.: 10,9 g Ester und ca. 0,8 g Rückstand.
2. Dest,: I: 5,05 g; II: 1,12 g; III: 3,83 g.
Wiederholung:
1. Dest.: 10,6 g Ester und ca. 0,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 4,9 g; II: 1,14 g; III: 3,9 g.

c) 15,0 g Vinylester, 7,7 g Wasser, gew. Eisessig; 85 ccm. Gesamtwassergehalt 12,6%.
1. Dest.: 11 g Ester und ca. 3,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 1,1 g; II: 1,15 g; III: 7,75 g.

Im Thermostaten wurden bei 50° folgende Versuche ausgeführt:

1. In Gegenwart von Kaliumacetat.

a) 6,54 g Kaliumacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig, 66 ccm; 24 Stunden erwärmt.
1. Dest.: 11 g Ester und kein Rückstand.
Das Öl destillierte von 112—120° bei 14 mm Druck.

b) Wie a), aber 96 Stunden erwärmt.
1. Dest.: 10,5 g Ester und kein Rückstand.
2. Dest.: I: 7,0 g; II: 1,1 g; III: 1,9 g.

2. In Gegenwart von Lithiumacetat.
4,4 g Lithiumacetat, 11,8 g Vinylester, gew. Eisessig, 66 ccm; 64 Stunden erwärmt.

1. Dest.: 10,5 g Ester und ca. 0,8 g Rückstand.
2. Dest.: I: 6,85 g; II: 1,05 g; III: 2,1 g.

3. Mit Eisessig allein.

11,8 g Vinylester, gew. Eisessig, 66 ccm; 96 Stunden erwärmt.
1. Dest.: 10,5 g Ester und ca. 0,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 5,7 g; II: 1,15 g; III: 3,15 g.

Untersuchung der Reaktion des Cinnamylchlorids mit Eisessig allein.

0,7623 g (1/200 Mol) Cinnamylchlorid wurden in einem Meßkölbchen mit reinem Eisessig zu 25 ccm aufgefüllt und im siedenden Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit war freier Chlorwasserstoff nachweisbar. Nach 45 Minuten (bei andern Versuchen nach 2 bzw. 48 Stunden) wurde die Lösung abgekühlt, in Wasser gegossen, das unveränderte Cinnamylchlorid in etwa 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und der in der wäßrigen Schicht enthaltene Chlorwasserstoff nach Volhard bestimmt. Bei allen drei Proben war gleichviel Cinnamylchlorid, nämlich 15,8%, umgesetzt worden.

Auf Grund dieser Vorversuche wurde auf folgende Art und Weise die Substitution ausgeführt: 12,5 g Cinnamylchlorid und 30 ccm gewöhnlicher Eisessig wurden in einen etwa 120 ccm großen Rundkolben, dessen Hals einen seitlichen Ansatz hatte, gebracht. An den Ansatz war ein langes Kühlrohr, das oben in ein Chlorcalciumrohr endete, angeschlossen; der Hals selbst war mit einer Bürette verbunden. In der Bürette befanden sich 40 ccm gewöhnlicher Eisessig, welche 8,1 g wasserfreies Kaliumacetat gelöst enthielten. Die Lösung im Rundkolben wurde in 5 Minuten auf die Temperatur des siedenden Wasserbades erhitzt und dann nach 3 Minuten der bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoff durch Hinzufügen von 6,4 ccm (das sind 16% von 40 ccm) Kaliumacetatlösung aus der Bürette abgestumpft. Nach weiteren 3 Minuten wurden mit 5,4 ccm (das sind 16% der restlichen 33,4 ccm) Kaliumacetatlösung der neugebildete Chlorwasserstoff umgesetzt usw. Im Verlauf von 57 Minuten war die ganze Lösung, welche gerade so viel Kaliumacetat enthielt, um allen frei werdenden Chlorwasserstoff in Kaliumchlorid überzuführen, zugegeben. Nachdem nochmals 3 Minuten erhitzt worden war, wurde der Kolbeninhalt rasch abgekühlt, in Wasser gegossen, die Reaktionsprodukte ausgeäthert und über Kaliumkarbonat getrocknet. Die erste Destillation ergab 10 g Ester und etwa 2 g Rückstand; die zweite Destillation 1,1 g 2. Fraktion und 8,9 g 3. Fraktion.

Bei dem eben beschriebenen Versuch war vorausgesetzt worden, daß nach 3 Minuten nahezu 16% der verwendeten Menge Cinnamylchlorid Chlorwasserstoff abgespalten hatten. Dies war jedoch nicht der Fall, sondern eine Chlorbestimmung zeigte, daß bei 98° nach

3 Minuten erst 5% des angewandten Cinnamylchlorids mit Eisessig reagiert hatten. Der Substitutionsversuch wurde deshalb in etwas abgeänderter Form wiederholt. Der bei der Umsetzung entstehende Chlorwasserstoff wurde diesmal durch tropfenweise Zugabe der Kaliumacetatlösung unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens abgestumpft. Die Tropfenfolge war so geregelt, daß innerhalb 50 Minuten die 40 ccm Kaliumacetatlösung gleichmäßig zuflossen. Die Gesamtlösung im Rundkolben wurde dann noch weitere 10 Minuten im siedenden Wasserbad belassen und hernach, wie oben erwähnt, aufgearbeitet.

1. Dest.: 10,4 g Ester und ca. 1,5 g Rückstand.
2. Dest.: I: 0,7 g; II: 1,2 g; III: 8,1 g.

Kinetische Versuche in Eisessiglösung bei 50°.

Das Lösungsmittel reinigten wir mit Hilfe des Spiralrohrfraktionieraufsatzes von Jantzen[17]). Von 800 ccm gewöhnlichem Eisessig wurden etwa 230 ccm Vorlauf sehr langsam (in etwa 8 Stunden) abdestilliert. Die dann folgende Fraktion hatte den Siedepunkt (118°) des reinen Eisessigs. Eine größere Menge (2,5 l) so gereinigten Eisessigs wurde in einer Flasche aufbewahrt, vor Feuchtigkeitszutritt geschützt und die jeweils benötigte Menge Lösungsmittel mit einem Heberrohr abgelassen, so daß eine Wasseraufnahme aus der Luft ausgeschlossen war.

Zur Bestimmung des Reinheitsgrades des destillierten Eisessigs dienten Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen. Der Gefrierpunkt war 16,39°; der höchste in der Literatur angegebene Wert ist 16,67°[18]). Der Eisessig mit der Gefrierpunktserniedrigung von 0,28° hat, nach der bekannten Formel $M = E\ m/t$ berechnet, 0,13% Wassergehalt. Die Leitfähigkeit des gereinigten Eisessigs wurde zu $L_{25^0} = 0{,}8 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm ermittelt. Nach Literaturangaben ist die Leitfähigkeit des reinen Eisessigs $L_{25^0} = 0{,}8—1{,}5 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm (P. Walden)[19]) und $L_{25^0} = 2 \cdot 10^{-8}$ r. Ohm (Patten)[19]).

Die Versuche gelangten auf folgende Art und Weise zur Ausführung: In einem 100 ccm Meßkolben wurde aus 4,906 g wasserfreiem Kaliumacetat mit gereinigtem Eisessig eine 0,5-n Lösung hergestellt und hiervon 10 ccm (0,05 Mol) in ein 25 bzw. 50 ccm fassendes Meßkölbchen, in welchem 0,7623 g (0,05 Mol) Cinnamylchlorid waren, pipettiert. Nachdem bis zur Marke mit Eisessig aufgefüllt worden war, wurde das Meßkölbchen im Thermostaten bei 25° erwärmt. Das

[17]) Vgl. J. Meisenheimer und Mitarbeiter, A. **479**, 221 [1930] und A. **482**, 154 [1930].
[18]) Landolt-Börnstein'sche Tabellen I S. 370.
[19]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungsmittel, S. 71.

bei der Umsetzung entstehende Kaliumchlorid kristallisierte teilweise aus. Das Kölbchen wurde dann zur Bestimmung des Umsatzes dem Bad entnommen, die Reaktion durch Eingießen des Gefäßinhaltes in 30—50 ccm chlorfreien Tetrachlorkohlenstoff unterbrochen, der Eisessig mit etwa 80 ccm Wasser verdünnt und das Kölbchen gut ausgespült. Das nunmehr in Lösung gegangene Kaliumchlorid wurde nach Volhard titriert und aus dem Ergebnis der Umsatz ermittelt. Der Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff war notwendig, um das nicht umgesetzte Cinnamylchlorid von der wäßrigen Lösung zu trennen, weil sonst während der Titration die Verseifung weiterschreitet.

Die Untersuchungen mit Lithiumacetat wurden ganz analog ausgeführt; das gebildete Lithiumchlorid blieb in Lösung.

Die Anfangswerte der kinetischen Untersuchungen.

Wenn man die nach der zweiten Ordnung berechneten Reaktionskonstanten betrachtet, so fällt auf, daß die Anfangswerte offenbar zu hoch sind. Denn während im Gesamtverlauf der Reaktion diese „Konstanten" langsam steigen, ist ganz zu Beginn der Umsetzung ein Abfallen der Werte von K_2 zu bemerken. Der Umsatz ist z. B. in 0,1-n Lösung nach 4 Stunden 0,0086 Mol und die Konstante 0,2352 und nach 8 Stunden bei 0,0158 Mol Umsatz 0,2345.

Es lag nahe diese Anormalität trotz aller angewandten Vorsicht auf Verunreinigungen des Cinnamylchlorids zurückzuführen. Nun hat das Cinnamylbromid vor dem Chlorid den Vorteil voraus, daß es fest ist und sich daher durch Umkristallisieren reinigen läßt; deshalb wurden auch mit dem Bromid einige Bestimmungen gemacht. Nach 3- bis 4maligem Umkristallisieren aus absolutem Äthylalkohol ergab sich ein Schmelzpunkt von 30° [20]). Sofort nach dem Reinigen mit den glänzend weißen Tafeln in reinem Eisessig bei Gegenwart von Kaliumacetat ausgeführte Versuche hatten in 0,2-n Lösungen bei 25° folgende Ergebnisse:

	Versuchsreihe I		Versuchsreihe II	
Zeit in Stunden	Umsatz in Molen pro l.	K_2	Umsatz in Molen pro l.	K_2
4	0,0042	0,0268	0,0054	0,0347
8	0,0058	0,0191		
16	0,0092	0,0151	0,0118	0,0196

Die Anormalitäten sind noch größer wie bei den Umsetzungen mit Cinnamylchlorid, und wie man sieht, ergaben zwei ganz analoge

[20]) Vgl. Meisenheimer und J. Link, A. **479**, 240 [1930].

Versuche verschiedene Umsätze. Diese Unregelmäßigkeiten könnten damit begründet werden, daß von dem leicht zersetzlichen Cinnamylbromid auch während der Titration noch ein kleiner Teil verseift wird. Allerdings zeigten Proben, die sofort, nachdem das Meßkölbchen bis zur Marke aufgefüllt worden war, auf titrierbares Brom untersucht wurden, keinen merklichen Umsatz. Aber trotzdem ist es wahrscheinlich, daß die zu hohen Anfangswerte durch Titrationsfehler bedingt sind; denn diese wirken sich gerade bei kleinen Umsätzen sehr stark aus.

Bei Cinnamylchlorid in Eisessiglösung ist der Fehler verhältnismäßig klein, weil das Chlorid weniger leicht verseifbar ist als das Bromid. Wird dagegen Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel verwendet, so tritt der Fehler bei den Anfangswerten wieder mehr in den Vordergrund, da das Essigsäureanhydrid die Titration erschwert.

Einfluß der Reaktionsprodukte auf den Reaktionsverlauf.

Die im Nachstehenden zu beschreibenden Versuche sind nicht ganz mit den Umsetzungen, welche bei 50° ausgeführt wurden, vergleichbar, weil die Temperatur des Thermostaten zwischen 49,5 und 51° schwankte. Es mußte daher mit jedem Versuch mit Zusatz gleichzeitig ein solcher ohne Zusatz angesetzt werden, damit der Unterschied, der durch den Zusatz hervorgerufen wurde, einwandfrei festzustellen war.

Die praktische Ausführung der Versuche erfolgte in ähnlicher Weise wie bei den bisher besprochenen. Die Zusätze wurden zum Cinnamylchlorid in das Meßkölbchen eingewogen oder einpipettiert und dann erst wurde mit Kalium- bzw. Lithiumacetatlösung und Eisessig bis zur Marke aufgefüllt. Bei Zusatz von Metallchloriden wurde nach Beendigung des Versuchs der Gesamtgehalt an Kalium- bzw. Lithiumchlorid bestimmt. Nach Abzug der zugesetzten Menge, die jeweils genau bekannt war, ergab sich der Umsatz. Zur Untersuchung kamen Lösungen mit folgenden Zusätzen:

1. Kaliumchlorid.

a) Molarität der Lösungen: Zeitdauer der Versuche:
Cinnamylchlorid 0,1-n. 24 Stunden
Kaliumacetat 0,1-n.
Zusatz von 0,0805 g fein gepulvertem Kaliumchlorid. Nach Auffüllen des Meßkölbchens bis zur Marke wurde gut umgeschüttelt, so daß die Lösung an Kaliumchlorid gesättigt war. Das Kaliumchlorid war fast ganz aufgelöst worden.
Umsatz mit Zusatz 0,0358 Mol
Umsatz ohne Zusatz 0,0352 Mol

b) Cinnamylchlorid 0,2-n 48 Stunden
Kaliumacetat 0,2-n
Zusatz von 0,1015 g Kaliumchlorid. Etwa die Hälfte war gelöst worden.
Umsatz mit Zusatz 0,1320 Mol
Umsatz ohne Zusatz 0,1312 Mol

2. Lithiumchlorid.
Lithiumchlorid wurde im Chlorwasserstoffstrom durch Schmelzen im Porzellanschiffchen wasserfrei gemacht. Das so erhaltene Lithiumchlorid war 99,8%ig und löste sich sehr leicht in Eisessig.

a) Cinnamylchlorid 0,2-n 48 Stunden
Lithiumacetat 0,2-n
Zusatz von 10 ccm einer 0,5-n Lithiumchloridlösung; diese 10 ccm enthalten die Menge Lithiumchlorid, die bei vollständigem Umsatz entsteht.
Umsatz mit Zusatz 0,1180 Mol
Umsatz ohne Zusatz 0,0980 Mol

b) Cinnamylchlorid 0,2-n 24 Stunden
Lithiumacetat 0,2-n
Zusatz von 5 ccm einer 0,5-n Lithiumchloridlösung; also der Menge, die bei 50% Umsatz gebildet wird.
Umsatz mit Zusatz 0,0732 Mol
Umsatz ohne Zusatz 0,0592 Mol

3. Cinnamylacetat bzw. Vinylphenylcarbinolacetat.

a) Cinnamylchlorid 0,1-n 24 Stunden
Kaliumacetat 0,1-n
Zusatz von 0,88 ccm Cinnamylacetat bzw. Vinylacetat. Das ist die Menge, die entsteht, wenn alles Cinnamylchlorid zu Cinnamylacetat bzw. Vinylacetat umgesetzt wird.
Ohne Zusatz 0,0360 Mol
Mit Cinnamylacetat 0,0344 Mol
Mit Vinylacetat 0,0330 Mol

b) Cinnamylchlorid 0,2-n 48 Stunden
Kaliumacetat 0,2-n
Zusatz wie bei a)
Ohne Zusatz 0,1298 Mol
Mit Cinnamylacetat 0,1232 Mol
Mit Vinylacetat 0,1176 Mol

c) Cinnamylchlorid 0,2-n 48 Stunden
Lithiumacetat 0,2-n
Zusatz wie bei a)
Ohne Zusatz 0,1040 Mol
Mit Cinnamylacetat 0,0924 Mol
Mit Vinylacetat 0,0804 Mol

d) Cinnamylchlorid 0,2-n — 48 Stunden
Lithiumacetat 0,2-n
Zusatz von nur 0,44 ccm Cinnamylacetat bzw. Vinylacetat.

Ohne Zusatz	0,0982 Mol
Mit Cinnamylacetat	0,0918 Mol
Mit Vinylacetat	0,0852 Mol

4. Cinnamylacetat bzw. Vinylacetat und Lithiumchlorid.
Cinnamylacetat 0,2-n — 48 Stunden
Lithiumacetat 2,0-n
Zusatz von 0,44 ccm Cinnamylacetat bzw. Vinylacetat und 5 ccm einer 0,5-n Lithiumchloridlösung.

Ohne Zusatz	0,0972 Mol
Mit Cinnamylacetat und Lithiumchlorid	0,1068 Mol
Mit Vinylacetat und Lithiumchlorid	0,0884 Mol

Kryoskopische Messungen.

Um eventuelle Assoziation oder Dissoziation der reagierenden Bestandteile in dem als Lösungsmittel dienenden Eisessig (Gefrierpunkt 16,39°) festzustellen, wurden eine Reihe von Gefrierpunktsbestimmungen in einem geschlossenen Beckmann'schen Apparat mit elektromagnetischem Rührer ausgeführt. Bei den Messungen traten stets Unterkühlungen von 1,5—2,5° auf und weil bei Nichtberücksichtigung des durch die Unterkühlung ausgefrorenen Teiles des Lösungsmittels zu große Fehler bedingt würden, wurde bei jedem Versuch der ausgefrorene Anteil in der im Lehrbuch von Fajans-Wüst[21]) angegebenen Weise ermittelt. Der Berechnung des Molekulargewichts des gelösten Stoffes nach der bekannten Formel wurde dann die um den ausgefrorenen Teil verminderte Menge Lösungsmittel zugrunde gelegt.

In der folgenden Zusammenstellung der Versuche ist in Sp. 1 der gelöste Stoff und in Sp. 2 seine Konzentration in Molen pro Liter Lösungsmittel angegeben. Sp. 3 zeigt die Gefrierpunktserniedrigung und Sp. 4 den durch Division von gefundenem Molekulargewicht durch theoretisches Molekulargewicht erhaltenen Assoziationsfaktor n.

Gelöster Stoff	Molarität	Gefrierpunktserniedrigung	n.
Kaliumacetat	0,2	0,710°	1,09
	0,4	1,458°	1,09
Cinnamylchlorid	0,2	0,732°	1,10
	0,4	1,505°	1,10
Vinylphenylcarbinolacetat	0,2	0,750°	1,12
	0,4	1,550°	1,10

[21]) Fajans-Wüst, Physikalisch-chemisches Praktikum, 1929, S. 22.

Mischungen gleicher Mengen (je 5 ccm) von Lösungen gleicher Molarität.

Gelöster Stoff	Molarität	Gefrierpunktserniedrigung	n.
Kaliumacetat Cinnamylchlorid	0,2	0,765°	1,09
Kaliumacetat Cinnamylchlorid	0,4	1,540°	1,09
Kaliumacetat Vinylphenylcarbinolacetat	0,2	0,750°	1,12
Kaliumacetat Vinylphenylcarbinolacetat	0,4	1,560	1,09

Versuche mit Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel.

Substitutionsversuch.

In einem Rundkolben von 150 ccm Inhalt wurden 12 g wasserfreies Kaliumacetat und 12,5 g Cinnamylchlorid zu etwa 82 ccm mit Essigsäureanhydrid, welches zuvor unter vermindertem Druck über Calciumkarbonat destilliert worden war, aufgefüllt. Da sich nur wenig Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid löste, wurde mit einer Rührvorrichtung, die unter Quecksilberverschluß arbeitete (um Feuchtigkeitszutritt zu verhindern), das Salz in der ganzen Flüssigkeit fein verteilt, damit das Lösungsmittel während der Umsetzung immer an Kaliumacetat gesättigt blieb. Das Gemisch wurde etwa 15 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, hernach abgekühlt, in Eiswasser gegossen und unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure in der Kälte solange geschüttelt bis alles Essigsäureanhydrid verseift war. Dann wurde das aus Cinnamylchlorid entstandene Produkt in Äther aufgenommen, getrocknet und unter 14 mm Druck destilliert. Dabei gingen 10,8 g Öl zwischen 138 und 142,5° über (Siedepunkt des Cinnamylacetats 142,5°) und im Kolben blieb ein Rückstand von ca. 1 g. Einige Tropfen des Öles wurden mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und gaben bei der Prüfung auf Chlor mit Silbernitratlösung eine Trübung. Die Flüssigkeit bestand also neben wenig unverändertem Cinnamylchlorid aus Cinnamylacetat.

Umlagerungsversuche.

a) 11,8 g Vinylphenylcarbinolacetat wurden zu 66 ccm mit gereinigtem Essigsäureanhydrid aufgefüllt und eine Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Bei der Destillation gingen 10,1 g zwischen 112 und 113° unter 14 mm Druck (Siedepunkt des Vinylphenylcarbinolacetates 112°) über. Der Rückstand war sehr gering.

b) 6,54 g Kaliumacetat und 11,8 g Vinylphenylcarbinolacetat wurden zu 66 ccm mit gereinigtem Essigsäureanhydrid aufgefüllt und umgeschüttelt. Etwa die Hälfte des Kaliumacetates war in Lösung gegangen. Nun wurde 15 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt, hernach in der üblichen Weise aufgearbeitet und schließlich das Reaktionsprodukt destilliert. Unter 14 mm Druck destillierten 9,75 g bei 112—114° (Siedepunkt des Vinylphenylcarbinolacetates 112°). Der Rückstand betrug ca. 1,5 g.

Kinetische Versuche bei 98°.

In einem 250 ccm fassenden Meßkolben wurden 5,1020 g vollständig wasserfreies Kaliumacetat in etwa 200 ccm gereinigtem Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst und langsam abgekühlt. Bei Zimmertemperatur wurde mit Essigsäureanhydrid bis zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt. Da die kalte Lösung an Kaliumacetat schon etwas übersättigt war, mußte sorgfältig darauf geachtet werden, daß beim Pipettieren keine Kristallisation stattfand. Aus dieser Lösung wurden 24 ccm, welche 0,4906 g (0,05 Mol) Kaliumacetat enthalten, herausgenommen und in ein Meßkölbchen von 25 ccm Inhalt, in welchem 0,7623 g (0,05 Mol) Cinnamylchlorid waren, gebracht. Nach Auffüllen mit Essigsäureanhydrid bis zur Marke, wurde das Meßkölbchen umgeschüttelt und in ein siedendes Wasserbad getaucht. Dabei dehnte sich die Flüssigkeit im Kölbchen aus und stieg in eine über der Marke angebrachte Kugel. Die Anwärmung auf nahezu 98° erforderte etwa 2 Minuten, deshalb wurde mit der Zeitbestimmung erst 2 Minuten nach Eintauchen des Gefäßes in das Bad begonnen. Das bei der Reaktion entstehende Kaliumchlorid setzte sich ab. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde das Meßkölbchen in Eiswasser abgekühlt, die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gegossen, das Kölbchen mit Eiswasser nachgespült und der Gehalt der Lösung an Kaliumchlorid nach Volhard ermittelt. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mußte rasch titriert werden, weil sonst unter Erwärmung Verseifung des Essigsäureanhydrids und gleichzeitig auch des Cinnamylchlorids eintrat.

Die Versuche mit 0,1-n. Lösungen wurden in 50 ccm Meßkölbchen in analoger Weise ausgeführt.

Lebenslauf.

Am 16. August 1906 wurde ich, Georg Beutter, als Sohn des Kohlenhändlers und Spediteurs Georg Beutter und seiner Frau Mathilde geb. Fischer in Reutlingen geboren. Daselbst besuchte ich die Oberrealschule, die ich im März 1925 mit dem Reifezeugnis verließ. Im Sommersemester 1925 begann ich an der Universität Tübingen das Chemiestudium und legte dort im Juli 1927 das erste Verbandsexamen ab. Nach einsemestrigem Aufenthalt an der Technischen Hochschule Dresden kehrte ich im Sommersemester 1928 nach Tübingen zurück, wo ich nach bestandenem zweiten Verbandsexamen im Januar 1929 die Doktorarbeit in Angriff nahm und im Frühjahr 1931 zum Abschluß brachte.